

NEXT

4 / 5

$$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - [\text{CH}_2 - (\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cl})_n] - \text{O}-\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-56334

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 0 2			
7/028				
7/033				
7/038				
H 0 5 K 3/00		F 6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-203539

(22) 出願日 平成5年(1993)8月18日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 市川 立也

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 遠藤 昌樹

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

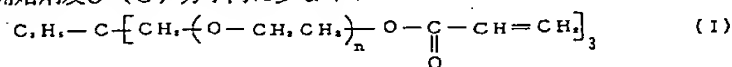
(57) 【要約】

【目的】 密着性、テント強度及び剥離性に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) カルボキシル基を有するバインダーポリマー、(B) 光重合開始剤及び(C) 分子内に少なく*

* とも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含み、前記(C)成分が次の一般式(I)

【化1】



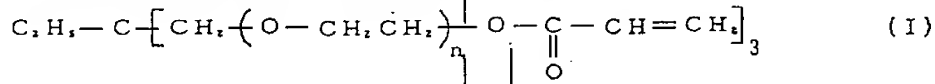
(式中、nは3～8の整数を表す)で示される化合物を必須成分として含有する感光性樹脂組成物及びこれを用

いた感光性エレメント。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシル基を有するバイндаポリマー、(B) 光重合開始剤及び(C) 分子内に少な



(式中、nは3～8の整数を表す)で示される化合物を必須成分として含有する感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (C) 成分中の一般式(I)で示されるエチレン性不飽和化合物の含有量が、(C) 成分100重量部に対して10～100重量部である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A)、(B) 及び(C) 成分の使用割合が、

(A) 40～80重量部

(B) (A) 及び(C) の合計量100重量部に対して0.1～20重量部及び

(C) 20～60重量部(但し(A) 及び(C) の合計量を100重量部とする)である請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥した感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】

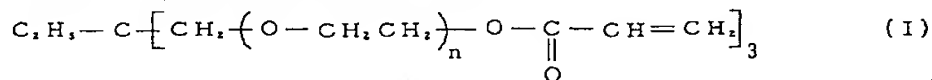
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

【0002】

【従来の技術】印刷配線板の製造、金属の精密加工等の分野において、エッチング、めっき等の基材の化学的、電気的手法を用いる際にレジスト材料として感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを使用することが知られている。感光性エレメントとしては支持体上に感光性樹脂組成物を積層したものが広く使用されている。

【0003】この感光性樹脂組成物は光で硬化し、未硬化部は炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液で溶解するものが使用されている。このアルカリ水溶液で溶解する感光性樹脂組成物にはカルボン酸、無水カルボン酸、スルホン酸、フェノール性又はアルコール性ヒドロキシル基等の水/アルカリ媒体中への溶解を可能にする基を有す

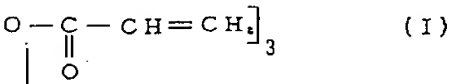


(式中、nは3～8の整数を表す)で示される化合物を必須成分として含有する感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

【0008】以下、本発明について詳述する。本発明に(A) 成分として用いられるカルボキシル基を有するバイндаポリマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステル(メタ) アクリル酸とはメタクリル

2

※くとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含み、前記(C) 成分が一般式(I) [化1]



※る重合体又は共重合体が使用されている(特公昭35-14065号公報、特公昭39-1112号公報等)。しかし、これらの組成物では現在、印刷配線板に要求されている高精度のレリーフ像作成は不可能であり、実用に供しない。

【0004】特公昭58-12577号公報には可撓性金属への付着性、感光性エレメントをロール状に保存する際のレジストの冷間流れ(コールドフロー)または端部からの浸み出し(エッジフュージョン)の低下を目的とする組成物が提案されているが、長鎖のメタアクリレートと共重合しているため剥離時間が長く、半田めっきをしたのちにアルカリ水溶液で剥離する際に半田が脱落するなどの問題がある。

20 【0005】特公平1-36924号公報には優れたエッチングまたはめっきレジストとして、また冷間流れ性の少ない感光性エレメントが示されている。しかし、これらの樹脂組成物は早い現像性や剥離性を得るために吸水率の高い共重合体を使用するために光硬化した部分が膨潤し、テント破れ、ラインのギザつき等の問題がある。

【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を解消し、優れた密着性とテント強度、剥離性を得られ、高精度のレリーフ像の形成を可能とする感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) カルボキシル基を有するバイндаポリマー、(B) 光重合開始剤及び(C) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含み、前記(C) 成分が一般式(I)

[化2]

酸及びアクリル酸を意味する。以下同じ)と(メタ) アクリル酸とこれらと共重合しうるビニルモノマーとの共重合体等を挙げられる。これらの共重合体は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0009】(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル

酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸と共重合しうるビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレートアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0010】本発明に(B)成分として用いられる光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、ベン

ジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(*m*-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス

(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0011】本発明に成分(C)として用いられる少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物のうち、必須成分として含まれる一般式(1)で示される化合物としては、例えば、CD-502(一般式(1)でnが3、ソマール社製、商品名)、SR-9035(一般式(1)でnが5、ソマール社製、商品名)、SR-415(一般式(1)でnが7、ソマール社製、商品名)等が用いられる。

【0012】また、成分(C)として、必須成分である一般式(1)で示される化合物以外の化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレ-

ト(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多価アルコールに α 、 β -不飽和カル

ボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等のビスフェノールAジオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリレート等のグリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、無水フタル酸等の多価カルボン酸と β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質とのエステル化物、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステルなどが挙げられる。

【0013】本発明において、成分(A)の配合量は、成分(A)及び成分(C)の合計量100重量部に対して40~80重量部の範囲とすることが好ましい。40重量部未満では光硬化物が脆くなり易く、また感光性フィルムとして用いた場合、塗膜性に劣る傾向があり、80重量部を超えると感度が不十分となる傾向がある。

【0014】また、成分(C)の配合量は、成分(A)及び成分(C)の合計量100重量部に対し、20~60重量部の範囲とすることが好ましい。この配合量が20重量部未満では感度が不十分となる傾向があり、60重量部を超えると光硬化物が脆くなる傾向がある。

【0015】(C)成分中の必須成分である一般式(1)で示されるモノマーの配合量は、(C)成分100重量部に対して10~100重量部であることが好ましい。この配合量が10重量部未満では剥離時間が長くなる傾向がある。

【0016】一般式(1)におけるnは、3~8の整数とされる。nが8を超えると、テント強度が劣る。また、nが3未満であると剥離時間が長くなる。

【0017】光重合開始剤成分(B)の配合量は、成分(A)及び成分(C)の合計量100重量部に対して0.1~20重量部の範囲とすることが好ましい。0.1重量部未満では感度が不十分となる傾向があり、20重量部を超えると露光の際に組成物の表面での吸収が増大して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0018】本発明の感光性樹脂組成物には、染料、発色剤、可塑剤、顔料、難燃剤、安定剤、密着性付与剤等を必要に応じて添加してもよい。

【0019】本発明の感光性樹脂組成物は、前記各成分を、これらを溶解する溶剤、例えば、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、クロロホルム、塩化メチレン、メチルアルコール、エチルアルコール等に溶解、混合させることにより、均一な溶液とできる。

【0020】本発明の感光性樹脂組成物は、これを支持体上に塗布、乾燥し、感光性エレメントとして使用する

こともできる。支持体としては、重合体フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが用いられ、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。これらの重合体フィルムの厚さは、通常5～100μm、好ましくは10～30μmである。これらの重合体フィルムの一つは感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層してもよい。

【0021】本発明の感光性エレメントを用いてフォトレジスト画像を製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層する。積層される表面は、通常、金属面であるが、特に制限はない。感光層の加熱、圧着は、通常、90～130℃、圧着圧力3 kg/cm²で行われるが、これらの条件には特に制限はない。感光層を前記のように加熱すれば予め基板を予熱処理することは必要でないが、積層性をさらに向上させるために基板の予熱処理を行うこともできる。

【0022】このようにして積層が完了した感光層は、次いで、ネガフィルム又はポジフィルムを用いて活性光に画像的に露光される。この際感光層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま露光してもよく、また、不透明の場合には、当然除去する必要がある。感光層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して露光することが好ましい。

【0023】活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、その他から発生する光が用いられる。感光層に含まれる光開始剤の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、その場合は活性光源は紫外線を有効に放射するものにすべきである。もちろん、光開始剤が可視光線に感受するもの、例えば、9, 10-フェナンスレンキノン等

である場合には、活性光としては可視光が用いられ、その光源としては前記のもの以外に写真用フラッド電球、太陽ランプなども用いられる。

【0024】次いで、露光後、感光層上に重合体フィルム等が存在している場合には、これを除去した後、アルカリ水溶液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知方法により未露光部を除去して現像する。アルカリ性水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウムあるいはカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウムあるいはカリウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられ、特に、炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。現像に用いるアルカリ水溶液のpHは、好ましくは9～11の間であり、また、その温度は感光層の現像性に合わせて調節される。該アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤などを混入させてもよい。

【0025】さらに、印刷配線板を製造するに際しては、現像されたフォトレジスト画像をマスクとして露光している基板の表面をエッチング、めっき等の公知方法で処理する。次いで、フォトレジスト画像は、通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～5重量%の水酸化ナトリウム水溶液等が用いられる。

【0026】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。

実施例1～2及び比較例1～3

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル（重合比22/45/27/6（重量比）、重量平均分子量11万）の40重量%メチルセロソルブ/トルエン（重量比6/4）溶液150g（固形分60g）（（A）成分）、トリプロモメチルフェニルスルホン1.0g、ロイコクリスタルバイオレット1g、マラカイトグリーン0.05g、メチルエチルケトン10g、トルエン10g、メタノール3g、ベンゾフェノン4.5g（（B）成分）及びN, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（（B）成分）0.2gを配合し溶液を得た。

【0027】この溶液に表1に示す（C）成分を溶解させて感光性樹脂組成物の溶液を得た。次いで、この感光性樹脂組成物の溶液を25μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約10分間乾燥して感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、50μmであった。

【0028】一方、銅箔（厚さ35μm）を両面に積層

10

20

30

40

50

したガラスエポキシ材である銅張り積層板（日立化成工業社製、商品名MCL-E-61）の銅表面を#600相当のブラシを持つ研磨機（三啓社製）を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を80℃に加熱し、その銅表面上に前記感光性樹脂組成物層を120℃に加熱しながらラミネートした。

【0029】次に、高圧水銀灯ランプを有する露光機（オーク（株）製）HMW-201Bを用いてネガとしてストーファー21段ステップタブレットを試験片の上に置いて60mJ/cm²露光した。次にポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、30℃で1重量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。さらに、銅張り積層板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数を測定することにより、感光性樹脂組成物の光感度を評価した。その結果を表1に示す。光感度は、ステップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示す。

【0030】別の試験片を60mJ/cm²で露光し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、クロスカット試験（JIS K-5400）を行った。また、5cm×5cmの試験片を60mJ/cm²で露光後60秒現像した後5

0℃に加熱した3重量%NaOHに浸漬し、レジストが剥離する時間を測定し、剥離片の大きさも同時に測定した。

【0031】また100μmライン&スペースのネガを用いて上記と同様に露光、現像し、塩化第2銅エッチング液をサンケー製スプレーエッチング装置によりスプレー圧力3kgf/cm²で60秒間スプレーし、試験片をエッチングし、レジストを剥離後ラインのギザを観察した。

10 【0032】さらにクロスカット試験後のサンプルをエッチングし、切断部のエッチング液の浸み込みを観察した。

【0033】次に1.6mm厚の銅張積層板に直径6mmの穴を100個あけた基材に感光性樹脂組成物の積層体を両面に積層し、60mJ/cm²露光し、60秒間現像した。

【0034】次にこの穴の強度を直径1.5mmの挿入径の円柱を用いてレオメーター（FUDOH社製）により破断までの強度と伸びを測定した。これらの結果をまとめて表1に示した。

20 【0035】

【表1】

表 1

成分(C)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	CD-502 *1	-	-	-	-	-
	SR-9035 *2	40	-	-	-	-
	SR-415 *3	-	40	-	-	-
	BPE-10 *4	-	-	40	-	20
	SR-454 *5	-	-	-	40	20
感 度 (60mJ/cm ²)	7.6	7.4	7.3	7.7	8.0	7.8
クロスカット性(X/10)	9	9	9	4	4	4
剥離性	剥離時間(秒)	60	50	70	90	80
	剥離片形状	10mm角	10mm角	20mm角	5mm角	15mm角
エッチング後のラインギザ	なし	なし	なし	なし	あり	あり
エッチング後の浸み込み	なし	なし	なし	あり	あり	あり
テント破断強度(g)	600	630	610	500	450	500
伸 び (mm)	1.60	1.80	2.00	1.80	1.00	1.50

*1 一般式(I)でnが3のもの(ソマール社製、商品名)

*2 一般式(I)でnが5のもの(ソマール社製、商品名)

*3 一般式(I)でnが7のもの(ソマール社製、商品名)

*4 ビスフェノールAポリオキシエチレンジアクリレート(新中村化学社製、商品名、エチレン基の個数は10個/1分子)

*5 トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート(サートマ社製、商品名)

【0036】表1から明らかなように、一般式(I)で示される化合物を必須成分として含む(C)成分配合することにより、密着性に優れ、テント強度が強く、剥離時間も短く、剥離片の大きさも小さな感光性樹脂組成物を得ることができる。

【0037】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントは、金属への密着性、テント強度、剥離性等に優れたものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*

H05K 3/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 7511-4E